

П. С. Першин, А. А. Бурич, Ю. Р. Халимуллина,
П. А. Архипов, Ю. П. Зайков

*Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН, ул. Академическая, 20, 620990,
г. Екатеринбург. Факс: (343) 362-34-62;
тел.: (343) 362-33-50;
E-mail: paffka19@yandex.ru*

Электродные процессы при электрорафинировании свинца в расплаве $KCl-PbCl_2-PbO$

Исследовано влияние добавки оксида свинца (II) на выход по току в процессе электрорафинирования свинца в оксихлоридном расплаве $KCl-PbCl_2-PbO$. Показано, что с увеличением концентрации PbO в эквимольной смеси $KCl-PbCl_2$ выход по току свинца снижается. Предложен механизм электродных процессов.

© Першин П. С., Бурич А. А., Халимуллина Ю. Р., Архипов П. А., Зайков Ю. П., 2015

Введение

Исследованию процесса электрохимического восстановления свинца из расплавов солей в литературе уделено значительное внимание. Значительный вклад в развитие электролиза солевых расплавов в производстве тяжелых легкоплавких металлов внесли ученые украинской школы электрохимии [1–4]. Однако объектом исследования являлись хлоридные расплавы, не содержащие кислородных ионов.

Электролитическое поведение оксида свинца (II) в хлоридных расплавах изучено в работе Ю. К. Делимарского, И. Д. Панченко и Б. Ф. Маркова

[5]. Авторы провели электролиз системы $PbCl_2-PbO$ в области температур 500–530 °С и концентрации PbO до 20 мас.% и показали, что установлена возможность получения металлического свинца из его оксида электролизом в расплавленном хлориде свинца с выходом по току 96–99 %.

Целью данной работы являлось измерение катодного выхода по току свинца в процессе электрорафинирования свинца в расплаве $KCl-PbCl_2-PbO$ при температуре 500 °С в зависимости от концентрации PbO в электролите.

Экспериментальная часть

Схема экспериментальной лабораторной установки представлена на рис. 1.

В качестве анода использовали свинец марки С1. Катодом служил мо-

либденовый стержень диаметром 1 мм и рабочей высотой 10 мм (3), экранированный алундовой трубкой (4). Для сбора катодного свинца к алундовой трубке с помощью нихромовой проволоки был присоединен обрезанный алундовый тигель диаметром 20 мм. Для опытов было приготовлено 4 состава электролита $KCl-PbCl_2-PbO$ с различной фиксированной концентрацией PbO 1, 3, 5 и 8 мас. %.

Температуру в солевом расплаве контролировали с помощью платина-платино-родиевой (ППр) термопары. Система стабилизации температуры обеспечивала ее колебания в ходе экспериментов в пределах $\pm 2^\circ C$.

Для подачи электрического тока использовали источник постоянного тока GWInstekPSW7 30-72, разность потенциалов между электродами измеряли мультиметром APPA-109 N.

Электролиз проводили при $500^\circ C$ в течение 60 мин. в потенциостатическом режиме при разности потенциалов между катодом и электродом сравнения 0,6 В. По окончании каждого опыта расплав сливали в изложницу. По изменению массы катодного и

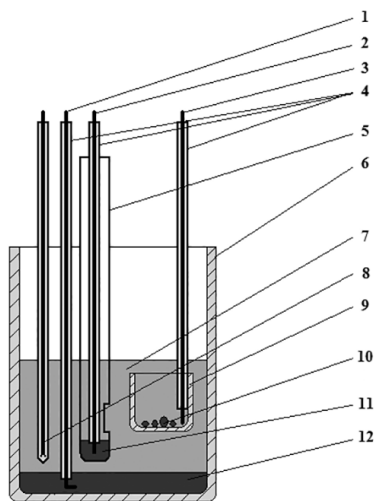


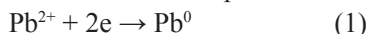
Рис. 1. Схема экспериментальной лабораторной установки:

- 1 – анодный токоподвод (Мо);
- 2 – токоподвод к электроду сравнения (Мо); 3 – катод из Мо; 4 – алундовые трубки; 5 – алундовый чехол электрода сравнения; 6 – алундовый тигель $\varnothing = 45$ мм; 7 – электролит $KCl-PbCl_2-PbO$; 8 – термопара в чехле из BeO ; 9 – алундовый тигель $\varnothing = 25$ мм; 10 – катодный Pb; 11 – электрод сравнения (Pb); 12 – анод (Pb)

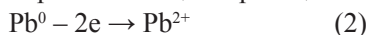
анодного свинца определяли катодный и анодный выход по току на основании закона Фарадея.

Результаты и обсуждение

В процессе электролиза основной реакцией на катоде является восстановление ионов свинца по реакции:



Основной реакцией на аноде является растворение свинца по реакции:



Теоретическое значение массы растворенного на аноде и полученного на катоде свинца $m_{\text{теор}}$ определили согласно закону Фарадея:

$$m_{\text{теор}} = \frac{A}{z \cdot F} \cdot I \cdot \tau, \quad (3)$$

где A – атомный вес металла, г/моль; I – сила тока, А; τ – время, с; z – валентность свинца в электролите, (в расчете на 2-электронную электродную реакцию); F – постоянная Фарадея, 96 500 Кл/моль.

Выход свинца по току рассчитали по формуле:

$$\text{Вт} = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса металла, полученная в ходе эксперимента, г.

Значения катодного выхода по току в зависимости от концентрации PbO в расплаве и плотности тока представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения анодного выхода по току в зависимости от концентрации PbO в расплаве

CPbO, масс. %	1	3	5	8
ВтК	96,74	92,87	90,37	86,31
ВтА	98,38	96,74	94,19	91,11

Значения катодного и анодного выхода по току во всех случаях меньше 100 % в расчете на двухэлектронную электродную реакцию. Это говорит о том, что даже в разбавленных растворах KCl-PbCl₂ по PbO на поверхности электродов протекают другие электрохимические реакции, и их доля возрастает с увеличением концентрации PbO.

Стоит отметить, что произошло уменьшение массы электролита после электролиза, что говорит о расходе вещества, входящего в его состав.

Результаты рентгенофазового анализа показывают в застывшем плаве электролита присутствие оксихлоридного соединения свинца Pb₂OCl₂, который в расплаве может присутствовать в виде ионов Pb₂O₂⁺ [6].

На поверхности катода после электролиза обнаружен PbO.

Из выше изложенных фактов можно предположить следующий механизм электродных процессов. Часть

PbO окисляется до PbO₂ и экранирует поверхность анода, а часть осаждается на катоде совместно со свинцом по реакции:



На рис. 2 представлена фотография тигля для сбора катодного свинца сразу после отключения постоянного тока.

На фотографии видно, что восстановившийся свинец, скапывая с поверхности молибденового катода, не образует «лужу», то есть вещество с однородной поверхностью, а скатывается в шарики, которые не собираются в единое тело даже при перемешивании. Это говорит о том, что на поверхности восстановившегося металлического свинца присутствует оксидная пленка, образовавшаяся совместно с металлом. Обладая высокой прочностью и поверхностным натяжением, она стягивает образовавшуюся каплю металла в шар и при перемешивании не дает слиться в единое тело. Часть PbO



Рис. 2. Фотография тигля для сбора катодного свинца после отключения постоянного тока. Расплав KCl-PbCl₂-PbO (8 % масс.)

идет на образование пленки для металлического свинца, а часть остается на поверхности катода. В зависимости от концентрации PbO в хлоридном расплаве, осажденный оксид может снова раствориться в расплаве с низкой кон-

центрацией PbO , а в насыщенном по оксиду свинца расплаве останется на поверхности катода или будет присутствовать в приэлектродном катодном пространстве.

Выводы

1. Экспериментально определены значения катодного и анодного выходов по току свинца в процессе электрорафинирования свинца в оксидно-хлоридном расплаве $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$.

2. Показано, что катодный и анодный выход по току не равны 100 % во всех опытах.

3. С увеличением концентрации PbO в расплаве $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ катодный выход по току снижается с 96,7 %

до 86,31 %, а анодный выход по току снижается с 98,38 % до 91,11 %.

4. Рентгенофазовый анализ показывает присутствие в электролите оксихлорида Pb_2OCl_2 .

5. Полученный на молибденовом катоде металлический свинец скапывает и принимает шарообразную форму, что означает присутствие на поверхности свинца прочной оксидной пленки, полученной одновременно с металлическим свинцом.

1. Зарубицкий О. Г., Пенкало И. И., Горбач В. М. // Украинский химический журнал. 1972. Т. 38. С. 711.
2. Омельчук А. А., Будник В. Г. // Украинский химический журнал. 1985. Т. 51. С. 1045.
3. Зарубицкий О. Г. // Украинский химический журнал. 2000. Т. 66. С. 5.
4. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Будник В. Г. // Известия вузов. Цветная металлургия. 1986. № 4. С. 27.
5. Делимарский Ю. К., Панченко И. Д., Марков Б. Ф. // Украинский химический журнал. 1956. Т. 22. С. 574.
6. Flengas S. N., Hacetoglu A. // Canadian Journal of Chemistry. 1990. V. 68. P. 236.

Рекомендуем при цитировании данно статьи следующую ссылку: Pershin P. S., Burich A. A., Khalimullina Yu. R., Arkhipov P. A., Zaikov Yu. P. eElectrode processes during the electrorefinement of lead in the $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ melt // Chimica Techno Acta. 2015. Vol. 2. № 2. P. 108–115.